Dichlorohydroxo(éthyl)étain (C₂H₅SnOHCl₂.H₂O)

PAR C. LECOMTE ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 162, Université de Nancy I, CO 140, 54037 Nancy-Cedex, France

et M. Devaud

Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, BP 08, 76130 Mont-Saint-Aignan, France

(Reçu le 7 octobre 1975, accepté le 22 octobre 1975)

Abstract. $C_2H_5SnOHCl_2$. H_2O is monoclinic, space group C2/c, $a=21\cdot37\pm0\cdot03$, $b=6\cdot19\pm0\cdot01$, $c=12\cdot28\pm0\cdot02$ Å, $\beta=112\cdot6\pm0\cdot3^\circ$, Z=8, $D_c=2\cdot25$ g cm⁻³. In the solid state, the compound is a dimeric centrosymmetric complex in which the two hydroxyl groups are bridging ligands. The two chlorine atoms occupy neighbouring vertices. The main intramolecular bonds are: Sn-Cl=2\cdot420 (9) and 2\cdot427 (8) Å; Sn-OH= $2\cdot067$ (11) and $2\cdot153$ (12) Å; Sn-H₂O= $2\cdot35$ (2) and Sn-C= $2\cdot20$ (3) Å.

Introduction. L'étude du comportement électrochimique en solution aqueuse du trichloro(éthyl)étain nous a amené à isoler un certain nombre d'entités dérivant de l'ion $[C_2H_5Sn]^{3+}$ (Devaud, 1967). Le dichlorohydroxo(éthyl)étain, formé quantitativement en milieu acide peut être isolé sous la forme d'un hydrate

 $C_2H_5SnCl_2OH.H_2O.$ L'étude de son spectre IR ne permet pas de préciser sa structure et la grande stabilité du produit à l'air semble exclure une coordinence inférieure à 6. L'eau étant vraisemblablement liée à l'étain, on peut alors retenir deux possibilités: association par pont hydroxyde ou pont chlorure. La plus grande affinité de l'étain pour le coordinat hydroxyde en solution aqueuse milite en faveur d'une association par pont OH⁻. L'étude présentée dans ce mémoire confirme ces prévisions et permet de connaître l'isomère géométrique formé, problème très souvent non résolu dans les configurations octaédriques de l'étain.

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique à 3 cercles CAD 3 Nonius en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Sur 906 réflexions enregistrées dans le domaine compris entre $\theta=4^\circ$ et $\theta=57^\circ$, 436 réflexions non nulles, satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0.20$ ont été conservées pour résoudre la structure. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée.

Les signes de 280 facteurs de structure normalisés [E(H) > 1,35] ont été déterminés à l'aide du programme automatique d'addition symbolique LSAM (Germain, Main & Woolfson, 1971). Des sections de la densité électronique, utilisant les facteurs de structure normalisés comme coefficients des séries de Fourier, ont fait apparaître les atomes d'étain et de chlore. L'affinement par une méthode de moindres carrés, avec approximation diagonale de la matrice des coordonnées fractionnaires de ces atomes conduit à R=0,140. Des sections de la densité électronique ont permis alors de localiser l'ensemble de la structure, à l'exception du carbone C(2) du radical éthyle. Après affinement de cette structure partielle, des sections de la densité électronique autour de l'atome C(1) montrent une zone positive de densité électronique très allongée suivant z correspondant à l'atome C(2). Ce désordre du méthyle terminal s'est traduit après affinement par la valeur très élevée de son facteur d'agitation thermique isotrope (B#16 Å²). R est alors égal à 0,053 en tenant compte de l'anisotropie d'agitation thermique des atomes de chlore, étain et oxygène. Le Tableau 1 rassemble les coordonnées fractionnaires de chaque atome et leurs paramètres d'agitation thermique et le Tableau 2 les distances et angles interatomiques importants de ce complexe.*

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires (×10⁵) et paramètres d'agitation thermique (×10⁴) définis par la relation: $T_{j} = exp \left[-(\beta_{11}h^{2} + \beta_{22}k^{2} + \beta_{33}l^{2} + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl) \right]$

	x	У	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β ₂₃	<i>B</i> (Å ²)
Sn	41979 (8)	55467 (32)	49350 (15)	18	162	61	-2	17	4	
Cl(1)	40926 (39)	87329 (119)	37370 (76)	36	219	107	9	29	46	
Cl(2)	39302 (34)	75662 (139)	64264 (65)	27	246	59	13	24	105	
0	52159 (60)	61277 (288)	58868 (144)	15	244	96	-38	43	-16	
W	44508 (90)	25749 (347)	62181 (191)	41	275	185	-65	96	-214	
C(1)	32352 (130)	39345 (581)	38830 (268)							5.0 (8)
C(2)	26879 (148)	50449 (520)	39446 (315)	—			—			15,8 (14)

^{*} La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31484: 5 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.



Fig. 1. Projection sur le plan xOy.

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) interatomiques

Sn—Sn′	3,438 (2)	Sn—O	2,067 (11)
Sn - Cl(1)	2,420 (8)	Sn—O'	2,153 (11)
Sn-Cl(2)	2,427 (8)	SnW	2,347 (20)
Sn - C(1)	2,204 (30)	C(1) - C(2)	1,384 (48)
C(1)-O'	3,213 (36)	Cl(2)-W	3,307 (23)
00'	2,450 (22)	Cl(2) - C(1)	3,679 (33)
O—-Cl(2)	3,131 (18)	Cl(1)-0	3,235 (16)
C(1) - Cl(1)	3,533 (36)	Cl(1)-Cl(2)	3,496 (13)
O' - Cl(1)	3,308 (19)	0W	2,863 (28)
C(1)-W	3,155 (39)	O'W	3,041 (31)
Cl(2)-Sn-O	87,9 (5)	Cl(2)-Sn-W	87,7 (6)
OO'	70,9 (6)	WSn-O	80.6 (7)
W——Sn——Cl(1)	172,5 (6)	WSnO'	84,9 (7)
Cl(1)-Sn-O'	92,5 (5)	W - Sn - C(1)	87,7 (10)
Cl(1)-SnCl(2)	92,3 (3)	Cl(1)-Sn-C(1)	99,5 (9)
O'—Sn—Cl(2)	158,4 (5)	Cl(1)-Sn-O(1)	91,9 (5)
C(1)-Sn-O'	95,0 (9)	O - Sn - C(1)	162.3 (9)
C(1)-SnCl(2)	104,9 (9)	Sn—O –Sn′	109,1 (7)
Sn - C(1) - C(2)	111,2 (2,3)		

Discussion. La Fig. 1, projection du complexe sur le plan xOy montre que ce composé est un dimère centrosymétrique (C₂H₅SnCl₂OH.H₂O)₂ formé de deux octaèdres déformés associés par l'arête O et O'. L'étain se trouve au centre des octaèdres dont les sommets sont occupés par deux chlores Cl(1) et Cl(2) (en position *cis*), le radical éthyle, une molécule d'eau W et les deux ions hydroxyles du pont O-O'. La stabilité du dimère est due au double pont hydroxyde (SnOH)₂. En effet les distances Sn-OH (2,067 (9) et 2,153 (11) Å) sont approximativement égales à la somme des rayons covalents de Sn^{IV} (1,40) (Ho & Zuckerman, 1973) et OH (0,70 Å). Stern & Mattes (1963) d'une part et Bokii & Struchkov (1971) d'autre part ont déjà montré l'existence de tels dimères. La structure de [SnCl₃(OHCH₃)₂]₂ (Stern & Mattes, 1963) a été résolue à partir de réflexions appartenant à une section principale de l'espace réciproque et ne peut être utilisée comme point de comparaison. Le Tableau 3 montre la similitude entre [(Cl₃SnOH.H₂O)₂.3C₄H₈O₂] (Bokii & Struchkov, 1971) et le complexe étudié dans ce travail. Les caractéristiques géométriques du plan Sn $\langle HO \rangle$ Sn et les distances Sn-Cl sont comparables. Toutefois la distance Sn-H₂O dans le complexe étudié ici est plus longue que dans (Cl₃SnOH.H₂O)₂ (2,35 au lieu de 2,06 Å) et serait comparable à la longueur de la liaison de coordination Sn-O dans le dichloro-bis-(DMSO) diméthylétain (2,35 Å) (Isaacs & Kennard, 1970).

Tal	olea	u	3.	Di	stan	ces	(A)) et	ang	les	(°)	inter	atoi	niqı	ues
(a)	du	tri	ch	lora	ohyd	lrox	oéte	in ((SnC	Ľl₃O	Η.	H ₂ O)	2 et	(b)	du
				G	lichl	oro	hyd	roxe	o(éth	ıyl)e	étai	n		•	

	(a)	<i>(b)</i>
Sn–Sn′	3,42 (2)	3,438 (2)
	(2,29 (2)	2,420 (8)
Sn-Cl	{ 2,41 (2)	2,427 (8)
	[2,41 (2)	
⟨Sn–OH⟩	2,07 (3)	2,110 (11)
Sn-H ₂ O	2,06 (3)	2,347 (20)
O - Sn - O'	69,2 (1,3)	70,9 (6)
Sn–O –Sn′	110,8 (1,6)	109,1 (7)

L'examen des distances intermoléculaires montre qu'il n'existe aucune distance inférieure à 3,7 Å si bien que la cohésion du cristal est uniquement assurée par des forces du type de van der Waals.

Références

- BOKII, N. G. & STRUCHKOV, YU. T. (1971). J. Struct. Chem. USSR, 12, 253-256.
- DEVAUD, M. (1967). Rev. Chim. Minér. 4, 921-935.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). Acta Cryst. A 27, 368-376.
- Ho, B. Y. K. & ZUCKERMAN, J. J. (1973). J. Organomet. Chem. 49, 1-84.
- ISAACS, N. W. & KENNARD, C. H. L. (1970). J. Chem. Soc. (A), pp. 1257–1261.
- STERN, G. & MATTES, R. (1963). Z. anorg. allgem. Chem. 322, 319–322.